„Eine Methode zur Erzeugung von Metallkanalstrahlen und Untersuchung der Abklingzeiten einiger Zinklinien an solchen Kanalstrahlen"

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
bei einer Hohen Philosophischen Fakultät
der
Julius-Maximilian-Universität zu Würzburg

Eingereicht von

K. WALTER KLINGNER

aus Böhlitz-Ehrenberg

1937

Franz Linke, Buchdruckerei, Berlin NW 6, Marienstr. 13.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1933

Referent: Herr Prof. Dr. Friedrich Harms

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Experimenteller Teil.

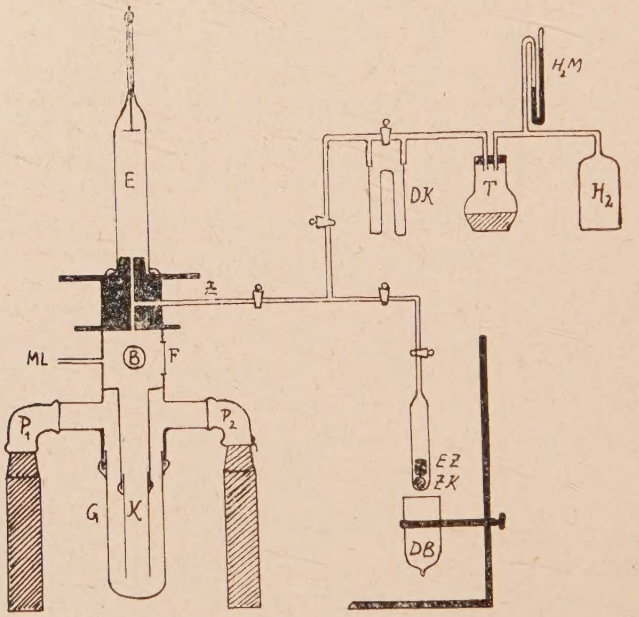
1. Beschreibung der Methode und Apparatur.

Zur Vermeidung der experimentellen Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Metallkanalstrahlen wurde versucht, gasförmige metallorganische Verbindungen zu benutzen, um durch deren Zerfall im Entladungsrohre Metallionen zu erhalten. Besonders geeignet erschienen Metallmethyle (Zinkmethyl). Es sind dies bekanntlich Flüssigkeiten, die bei Zimmertemperatur und Anwesenheit von Sauerstoff sehr heftig verbrennen. Sie werden in abgeschmolzenen Glaskügelchen aufbewahrt. Diese kleinen Zinkmethylkugeln wurden im Vakuum durch ein mit einem Magneten gehobenes Eisengewicht zertrümmert. Jetzt kann man nun den Dampfdruck auf sehr einfache und vor allem empfindliche Weise mit einer Kohlensäure-Aceton-Kältemischung regulieren. Die Zuleitung zum Entladungsrohr darf auf keinen Fall bei den aufgewendeten Spannungen bis 50 Kilovolt aufleuchten, da sonst das Zinkmethyl bereits vor dem Eintritt in das Kanalstrahlrohr zerlegt wird. Die nächstliegende Methode, den Zinkmethyldampf dem Entladungsraum zuzuführen, nämlich durch ein Ansatzrohr in der Nähe der Anode, war nicht durchführbar. Zwar gelang, es von der eigentlichen Zuströmungskapillaren leuchtende Entladungen fernzuhalten, nicht aber von den Ansatzröhren in der Nähe der Anode. Hier wurde das Zinkmethyl offenbar schon so vollständig ersetzt, und das Zink an den Wandungen ausgeschieden, so daß im Kanalstrahl Zinklinien von einigermaßen Intensität nicht erhalten werden konnten. Es wurde deshalb der Kathodenkanal seitlich angebohrt, und der Zinkmethyldampf hier eingeleitet. Durch die weite Bohrung der Kathode gelangten dann ausreichende Mengen des Dampfes in den Entladungsraum hinein, was man schon daran sah, daß der zwischen Anode und Kathode liegende Teil der Röhrenwandung nach längerem Betrieb vollkommen mit Zink und Kohlenstoff überzogen war.

Die gern verwendeten Kitte wie Siegellack und Picein werden von Zinkmethyl in kurzer Zeit angegriffen und un-

dicht. Hähne sind stets mehrere hintereinander angebracht worden, da das Fett stark angegriffen wurde. Undichten nach Außen wurden erst nach sehr langer Betriebsdauer bemerkt, hingegen schloß das Hahnküken durch das in der Mitte zersetzte Fett schon nach einigen Stunden nicht mehr dicht für die andere Vakuumseite.

Bekanntlich bleibt das Durchströmungsgleichgewicht nach der Wienschen Durchströmungsmethode zur Herstellung von Wasserstoffkanalstrahlen, wenn das Rohr nach langer Betriebsdauer kein Gas mehr abgibt, nahezu erhalten, ob man Entladung durchgehen läßt oder nicht. Allerdings nach sehr langem Aussetzen der Entladung kann man feststellen, daß beim Wiedereinschalten der Spannung der Dampfdruck gesunken ist. Bei der Zinkmethyldurch-



Erläuterung der Bezeichnungen in Fig. 1 und Fig. 2

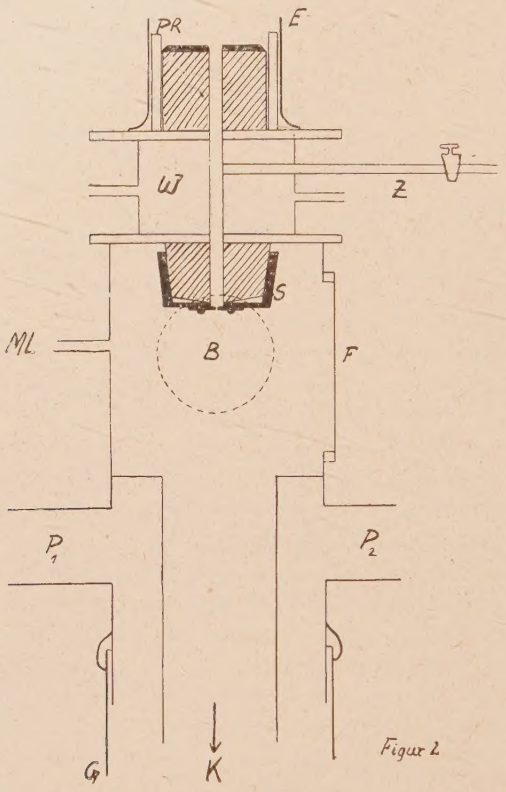
E = Entladungsrohr
PR = Porzellanring
Z = Zinkzuströmungsleitung
W = Wasserkühlung
S = Schliffspalt
B = Beobachtungsfenster
F = Glasfenster
ML = zum Mc. Loed
P_1; P_2 = Gaedestahldiff. Pumpen
K = Kühltasche
G = Glasrohr
DK = Durchströmungskapillare
T = Trockengefäß
H_2M = Wasserstoffdruckmesser (Hg)
H_2 = Wasserstoffvorrat
EZ = Eisenzerstörer für
ZK = Zinkmethyl-Kugel
DB = verstellbarer Dewarbecher zum Kühlen

strömung ist die Wirkung offensichtlich eine andere. Schaltet man nur wenige Sekunden die Entladung aus, so macht sich stark eine Verschiebung des Gleichgewichts geltend. Nach dem Wiedereinschalten ist die Spannung stark gesunken, sie steigt erst wieder bei andauernder Entladung. Erklärlich ist diese Erscheinung dadurch: Das Zinkmethyl wird im Entladungsraum zersetzt in Zink, Kohlenstoff, Wasserstoff und möglicherweise Methan. Das Zink und der Kohlenstoff, soweit sie nicht beschleunigt werden, schlagen sich an den Wänden nieder und der relativ leichte Wasserstoff und das Methan haben eine weit höhere Pumpgeschwindigkeit als das unzersetzte Zinkmethyl.

Als Entladungsrohr wurde ein einfaches zylindrisches Rohr benutzt (siehe Figur 1), eine scheibenförmige Anode war an einem Glasrohr befestigt, das, weit oben gegen Erwärmung geschützt, eingekittet war. Diese einfache billige Entladungsrohrform erwies sich als sehr praktisch. Das Rohr war nach jeder Aufnahme bei 10 bis 15stündiger Betriebsdauer vollkommen mit Kohlenstoff innen beschlagen. Es konnte sehr leicht gereinigt bzw. ersetzt werden. Die verwendete Kathode ähnelte derjenigen, die in den Wienschen Arbeiten benutzt wurde (siehe Figur 2). Der Kanaldurchmesser war 4 mm. Im oberen Teil war der Kanal seitlich nach außen angebohrt zu der oben beschriebenen Zuströmung des Zinkmethyls. (Z.) Das untere Ende des Kanals war durch einen Spalt von 0,2 mm Breite, 1 mm Tiefe und die durch den Kanaldurchmesser 4 mm gegebene Länge ausgeblendet. Der durch diese Oeffnung austretende Kanalstrahl wurde in der Schmalseite der Lamelle anvisiert und als Spalt des Spektographen benutzt. Dieser enge Spalt war nun ähnlich wie das Entladungsrohr nach 10 bis 15stündiger Betriebsdauer unbrauchbar, da er durch den im Kanalstrahl mitgeführten Kohlenstoff des Zinkmethyls verrußte, sich verstopfte oder mindestens enger wurde. Die Reinigung eines fest mit der Kathode verbundenen Spaltes war mit großen Schwierigkeiten verbunden. Kathode, Beobachtungsraum, Pumpenanschlüsse mußten entfernt werden. Nach Reinigung des Spaltes mußte der Spektograph völlig neu justiert werden.

Es wurde deshalb ein auswechselbarer Schliffspalt über das konisch zugedrehte untere Ende der Kathode geschoben. (S.) Durch ein seitlich angebrachtes Fenster (F.) konnte der Spalt mit Schliff leicht abgehoben werden, gereinigt und

wieder eingesetzt werden, ohne daß das Geringste an der Justierung sich änderte. Der Schliffspalt war zum Schutze gegen zufällige große Druckdifferenzen an zwei Federn gegen Herunterfallen gesichert, die ebenfalls vom Fenster aus eingehängt werden konnten.



Figur 2

Der Beobachtungsraum war vollständig aus Messing, ebenso die Pumpansatzrohre. Er hatte ein Beobachtungsfenster (B.) aus Quarz, gleichzeitig für Ultraviolettaufnahmen, und in Höhe der Beobachtungsstelle ein Mc. Leod Ansatzrohr. (M. L.) Wenige Zentimeter darunter befanden sich rechts und links Ansatzrohre für die beiden Gaedestahldiffussionspumpen. (2 Stufige: P_1 und P_2.) Als sehr praktisch erwies sich als Kühlfalle (K.) für das Pumpenquecksilber ein über das Messingrohr geschobenes unten zugeschmolzenes Glasrohr, das in der Nähe der Pumpensätze (P.) mit Picein angekittet war. (G.) Es hatte diese Kühltasche (K.) früher verwendeten reinen Glaskühltaschen gegenüber wegen ihrer

mechanischen Festigkeit große Vorteile. Auf Hähne zwischen Beobachtungsraum und Pumpen wurden wegen der angestrebten Kürze und Weite der Pumprohre verzichtet.

Als Spannungsanlage diente ein größerer Röntgeninduktor mit einem Gasquecksilberstrahlunterbrecher. Gleichgerichtet wurde mit einem Ventilrohr (Ionengleichrichtung), das besonders für jeden Spannungsbereich mit einer rotierenden Quecksilbergaedepumpe ausgepumpt werden mußte. Die Gleichrichtung war durchaus genügend für Kanalstrahlzwecke.

Der Gasdruck im Beobachtungsraum wurde stets unter $^1/_{1000}$ mm Quecksilberdruck gehalten und unmittelbar unter dem Beobachtungsraum wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Zur spektographischen Beobachtung dienten 2 lichtstarke Spektographen.

1. Für das sichtbare Gebiet diente ein Spektograph vom Oeffnungsverhältnis 1 : 3 mit einem Rutherford Prisma: Die Dispersion war bei 5000 AE etwa 210 AE pro mm, bei 4000 AE etwa 100 AE pro mm.

2. Für das ultraviolette Gebiet diente ein Quarzspektograph vom Oeffnungsverhältnis ca. 1 : 2,8 mit einem Cornu-Prisma. Die Dispersion war bei 3300 AE etwa 170AE pro mm, bei 2600 AE etwa 60 AE.

Die Spektogramme zeigten Linien vom Zink, Wasserstoff, Kohlenstoff und Quecksilber. Das Quecksilber stammt aus den Diffusionspumpen; es konnte sich infolge des fehlenden Hahnes im wassergekühlten Kanal der Kathode kondensieren, wenn bei Stillstand der Apparatur die Quecksilberfalle nicht gekühlt wurde.

Die günstigsten Intensitätsbedingungen für die Zinklinien waren etwa bei 30 bis 40 Kilovolt und 1 bis 1.2 M.A. (siehe Tafel 1, 1. Aufnahme). Wurde die Stromstärke wesentlich gesteigert, so wuchs die Intensität der von Verunreinigungen herrührenden Linien relativ zu den Zinklinien so stark an, daß ein sauberes Kanalstrahlspektrum nicht gewonnen werden konnte. Belichtungszeiten von 8 bis 15 Stunden mußten deshalb in Kauf genommen werden.

Für Abklingaufnahmen des sichtbaren Zinktripletts bei 4800 AE wurden Hauffplatten „Modula" verwendet, bei denen das bekannte Empfindlichkeitsminimum in dieser Gegend weitgehend ausgeglichen ist. Bei Ultraviolettaufnahmen wurde die Agfa-Extrarapidplatte benutzt, die bei

Zinkbogenaufnahmen die Resonanzlinie 2138 AE noch gibt. Sensibilisieren dieser Platte mit einigen Tropfen blaufluoreszierenden Oels in Benzol gelöst, gab mehr als die doppelte Intensität dieser Linie. Für die Linie 2138 AE sind Schumann-Platten von Hilger-London noch weit empfindlicher, dafür zeigen sie bei größeren Wellenlängen eine ungenügende Empfindlichkeit für die kleinen zur Verfügung stehenden Intensitäten.

Erläuterung zur Tafel I.

Auf Tafel 1 sind 2 Aufnahmen reproduziert:

Aufnahme 1 zeigt das sichtbare abklingende Kanalstrahlspektogramm. Die in Betracht kommenden Linien sind mit römischen Ziffern bezeichnet. Es handelt sich dabei um folgende Zink- und Wasserstofflinien:

I. 4861 AE $H\beta$.

II. 4810 AE Die erste Linie des sichtbaren Zinktripletts, die dem Uebergang $2\,{}^3S - 2\,{}^3P_0$ entspricht.

III. 4722 AE Die zweite Linie des obigen Tripletts $2\,{}^3S - 2\,{}^3P_1$.

IV. 4680 AE Die entsprechende 3. Linie für den Uebergang $2\,{}^3S - 2\,{}^3P_2$. Die geringe Intensität ließ sie für photometrische Messungen nicht verwenden.

V. 4340 AE $H\gamma$.

VI. Die Linie VI stammt vom Zink.

Hier können aber wie später beschrieben wird 2 Zinklinien übereinander liegen 4293 AE und 4298 AE.

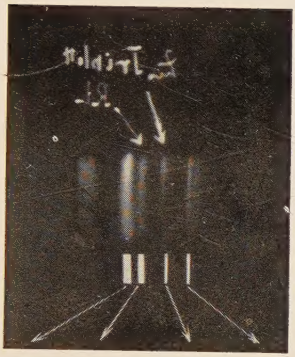
Aufnahme 2.

Dieses ultraviolette Spektogramm wurde mit einem Spektographen sehr geringer Auflösung gewonnen. Man sieht, daß es mit den verwendeten Quarzlinsen so großer Oeffnung nicht möglich war, alle ultravioletten Linien gleizeitig scharf zu erhalten.

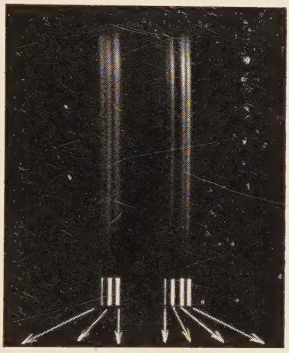
VII. Die Linie VII entspricht allen vom $3\,{}^3D$ nach dem $2\,{}^3P$-Zustand gehenden Zinklinien. Es handelt sich um die Wellenlängen 3345 AE, 3346 AE, 3303 AE und 3305 AE.

Auf Aufnahmen, die auf dieses Gebiet eingestellt waren, gab es 2 getrennte Linien, beide zeigten dieselbe Abklingung.

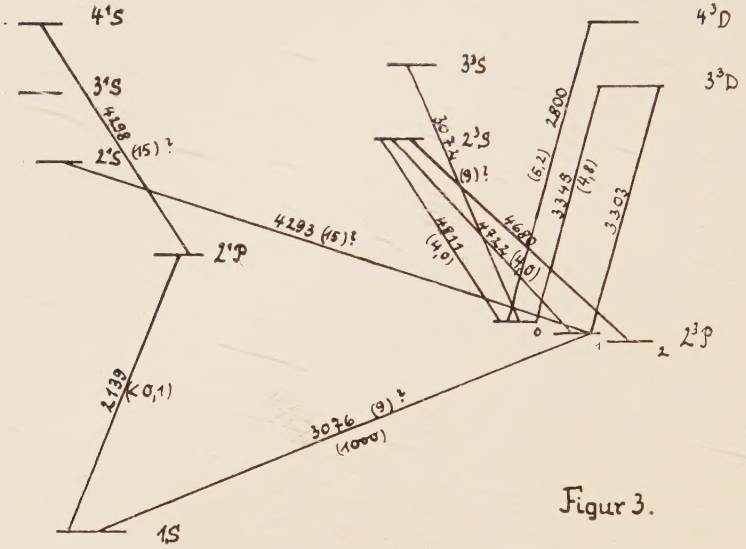
Tafel: I



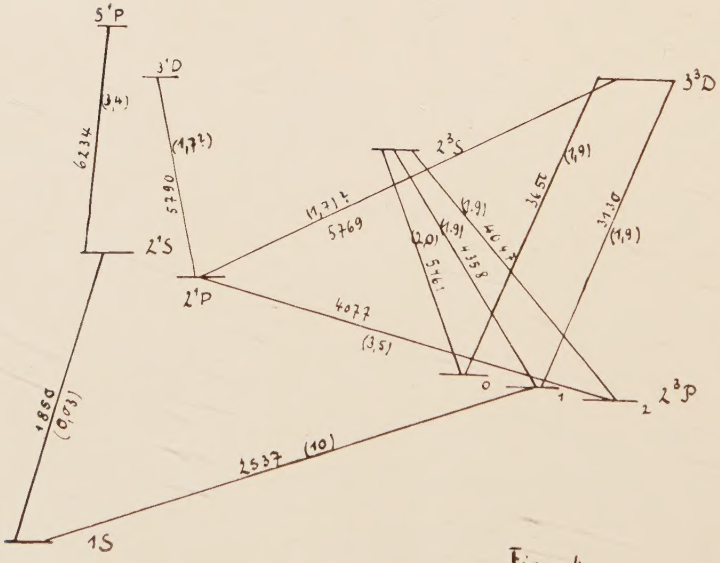
VII VIII IX X



VI V IV III II I



Figur 3.



Figur 4.

VIII. Linie VIII rührt ebenfalls von 2 Linien des Zinks her. 3076 AE und 3072 AE.

IX. Linie IX stammt von den vom $4\,^3D$ ausgehenden Zinklinien bei 2800.

X. Linie X ist die Quecksilberresonanzlinie bei 2537 AE.

2. Messungen relativer Lebensdauer der verschiedensten Anregungszustände des Zinks. Anschluß an Absolutmessungen von Lebensdauern.

Die direkteste Methode zur Bestimmung von Lebensdauern angeregter Atomzustände wurde von W. Wien angegeben. Es handelt sich dabei um das exponentielle Abklingen des Kanalstrahlleuchtens eines in einen Raum höchstmöglichen Vakuums eintretenden Kanalstrahls.

Als Lebensdauer ist dann der reziproke Wert der Konstanten des Exponenten der Abklingfunktion definiert. Die Intensitätsabnahme läßt sich bekanntermaßen durch folgende Funktionen darstellen:

$$I_x = I_o \cdot e^{-\frac{2\alpha x}{v}}$$

x gibt die Strecke an, auf der die Intensität von I_0 auf I_x abnimmt, und v die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen an. $^1/_2\alpha$ ist dann die für den betreffenden Anregungszustand charakteristische Lebensdauer. Zur absoluten Bestimmung von $^1/_2\alpha$ ist also außer der Kenntnis der Intensitätsabnahme auf einer gewissen Strecke, die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen notwendig. Sie ist in früheren Arbeiten stets mit dem Dopplereffekt gemessen worden. Die Genauigkeit, die dabei erzielt wurde, war etwa 15 %. Bei der vorliegenden Arbeit wurde der Hauptwert auf relative Lebensdauern der Anregungszustände des Zinks gelegt, es wurde daher von einer Messung des Dopplereffektes abgesehen. Zum Anschluß an die Absolutmessungen, allerdings mit einer etwas weiteren Fehlergrenze, genügt die Annahme, daß sich im Kanalstrahl die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen umgekehrt wie die Wurzeln aus den Teilchenmassen verhalten sollen. Das ist für schwerere Ionen mit großer Annäherung richtig[1]) für Wasserstoff hingegen wird ein geringerer Prozentsatz der Entladungsspannung zur Beschleunigung ausgenützt.

Die Intensitätsabnahme wurde mit dem Hartmannschen Mikrophotometer gemessen. Und zwar wurden Vergleichskeile benutzt, deren Schwärzungsabfall zustande kam, indem mit exponentiell abnehmenden Zeiten belichtet wurde. Es mußten also beim Photometrieren exponentielle Intensitätsabnahmen in Abhängigkeit der Photometerablesungen sich linear darstellen. Die Neigung dieser Geraden gibt die Lebensdauern in relativem Maße.

Zur Berechnung absoluter Zeiten braucht man entweder Geschwindigkeiten oder eine bekannt abklingende Linie eines anderen Elements, wobei angenommen werden muß, daß sich die Geschwindigkeiten der leuchtenden Teilchen umgekehrt wie die Wurzeln ihrer Massen verhalten. Eine Durchsicht früherer Arbeiten unter diesem Gesichtspunkt gab abgesehen von Wasserstoff eine hinreichende Uebereinstimmung mit dem theoretischen Geschwindigkeitsverhältnis. Kerschbaum[2]) bekommt für die Dopplergeschwindigkeiten bei gleichen Entladungsspannungen:

für Lithium: $1{,}86 \times 10^7$ cm pro sec.

für Natrium: $1{,}05 \times 10^7$ cm pro sec.

Die Wurzeln aus den Teilchenmassen verhalten sich ebenfalls wie 1 : 1,8.

In seiner zweiten Arbeit[3]) wurden bei gleichen Spannungen Geschwindigkeiten von Calcium zu $2{,}1 \times 10^7$ cm pro sec. und Strontium zu $1{,}4 \times 10^7$ cm pro sec. gemessen. Die Wurzeln aus den Massen verhalten sich auch hier genau wie 2 : 3. Diese Uebereinstimmung ist weit genauer als man nach der Meßgenauigkeit bei Dopplergeschwindigkeitsmessungen erwarten sollte. Wasserstoff allerdings zeigt bei hohen Entladungsspannungen ein etwas anderes Verhalten. Es wurde deshalb zum Anschluß an die Absolutmessungen für die Zinkabklingzeiten die Quecksilberlinie 2537 AE benutzt.

Wien fand[1]), daß Quecksilber ein fast die gesamte Spannung ausnützendes Element ist. Wo auf den Platten eine Quecksilberlinie photometrierbar vorhanden war, wurde diese zum Vergleich benutzt. Bei den Aufnahmen im Sichtbaren stand nur die Wasserstofflinie 4861 AE zur Verfügung. Hier wurde so verfahren, daß auf besonderen Aufnahmen Wasserstoff und Quecksilber mit den gleichen Zink-

linien verglichen wurden. Es stellte sich dann ein Geschwindigkeitsverhältnis Wasserstoff zu Zink nicht wie theoretisch zu erwarten 8 : 1, sondern nur wie 6 : 1 heraus.

Es wurden bei gleicher Spannung im gleichen Schwärzungsbereich liegende und etwa in gleicher Belichtungszeit gewonnene Zinklinien folgender Wellenlängen photometriert und zu einander in Beziehung gesetzt:

Zu Kurve I.

$$\text{Linie II} \quad 4811 \text{ AE} \quad 2\,{}^{3}\mathrm{P} - 2\,{}^{3}\mathrm{S} \quad \text{(vergl. Figur 3).}$$

$$\text{Linie III} \quad 4722 \text{ AE} \quad 2\,{}^{3}\mathrm{P} - 2\,{}^{3}\mathrm{S}.$$

Diese beiden Linien dienen zur Messung der Lebensdauer des $2\,{}^{3}\mathrm{S}$ Zustandes. Sie zeigen erwartungsgemäß dieselbe Abklingung. Zum Anschluß an die Absolutmessungen zeigt die Kurve I ebenfalls die Abklingung der Linie I, die vom Wasserstoff herrührt.

Zu Kurve 2.

Die Linie VI stammt von der spektographisch nicht getrennten Linien

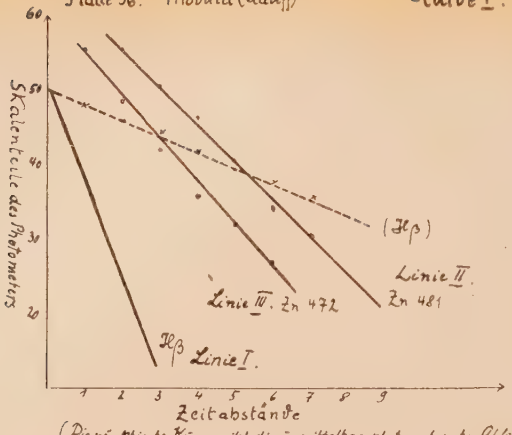
$$4298 \text{ AE} \quad 4\,{}^{1}\mathrm{S} - 2\,{}^{1}\mathrm{P} \quad \text{und}$$

$$4293 \text{ AE} \quad 2\,{}^{1}\mathrm{S} - 2\,{}^{3}\mathrm{P}$$

Erst durch Beobachtungen mit größerer Dispersion, was eine wesentliche Erhöhung der Intensitäten zur Voraussetzung hat, kann man mit Sicherheit entscheiden ob eine Ueberlagerung von 2 Linien vorliegt, oder ob nur eine von beiden die Linie VI bildet. Die Entscheidung wäre leicht, wenn man die Abklingkurve über größere Kanalstrahllängen verfolgen könnte. Eine Ueberlagerung von 2 Linien verschiedener Abklingung würde sich dann als Abweichung von dem exponentiellen Charakter der Abklingkurve zu erkennen geben. Man überzeugt sich leicht, daß in dem aus Intensitätsgründen hier beschränkten Intensitätsverhältnis eine Abweichung von der einfachen Exponentialform nicht festgestellt werden kann.

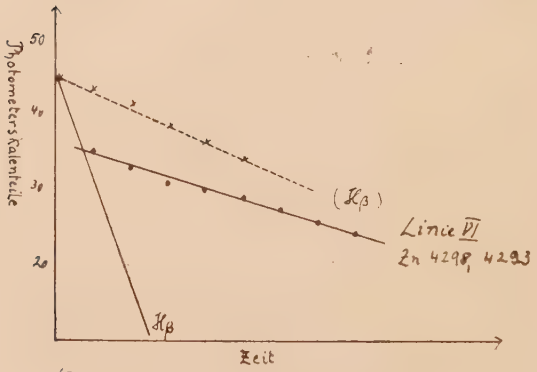
Die für die Linie VI gemessene relativ lange Zeit zwingt zu der Annahme, daß eine der beiden in Frage kommenden Linien eine große Abklingzeit haben muß.

Platte 36. Modula (Kauff) Kurve I.



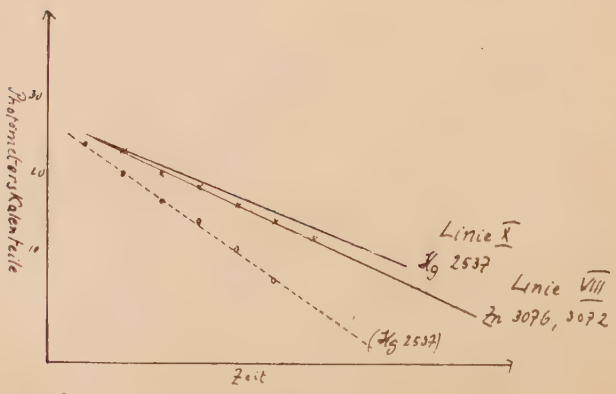
(Die punktierte Kurve gibt die unmittelbar photometrierte Abklingung Hβ)

Platte 37. Modula (Kauff) Kurve II.

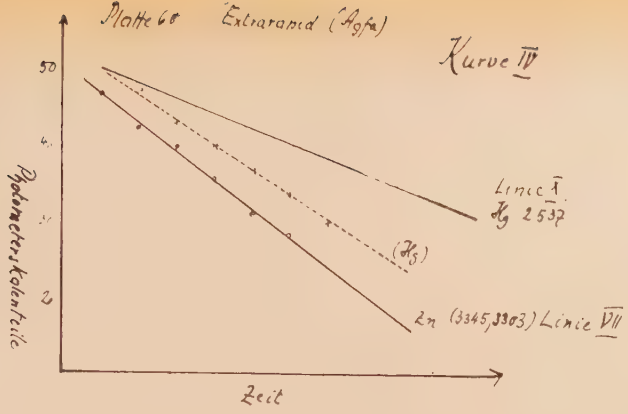


(Die gestrichelte Kurve gibt die Abklingung von Hβ bei angenommenen gleichen Geschwindigkeiten für Hβ und Zn)

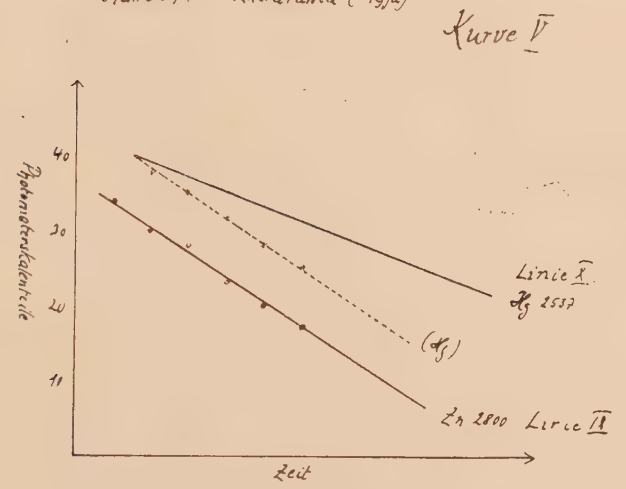
Platte 65. Extrarapid (Agfa) Kurve III.



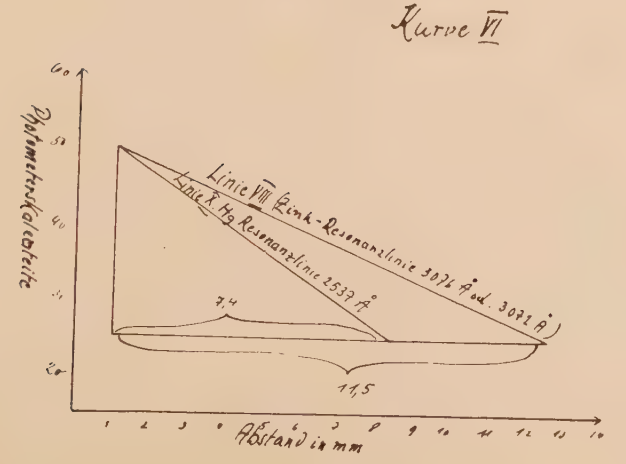
Bem. (Die gestrichelte Kurve zeigt die Abklingung von Hg 2537 bei angenommenen gleichen Geschwindigkeiten für Zn u. Hg)



Bem: siehe Kurve III



Bem siehe Kurve III.



Zu Kurve III.

Die zur Linie VIII gehörige Kurve gibt eine Zeit, die
3
doppelt so groß ist wie diejenige des 2 S-Zustandes. Da es sich um die Ueberlagerung der beiden Zinklinien 3076 AE und 3072 AE handeln kann, so muß zum mindesten eine von ihnen große Abklingzeit haben. Soleillet[24]) hat für die Zink-
−5
resonanzlinie die große Abklingzeit von 10 sec. gefunden. Wenn dieser Wert richtig ist, so würde die hier gemessene
−8
scheinbare Abklingzeit von 9.10 sec. so zu deuten sein, daß über der Resonanzlinie mit der nach der Kanalstrahl-
−5
methode nicht feststellbaren Abklingzeit von 10 sec. die die schneller abklingende Linie 3072 AE vielleicht mit normaler Lebensdauer liegt.

Zu Kurve IV.

Die Linie VII stammt von den Uebergängen von den
3 3 3
3 D zu den 2 P-Zuständen. Sie gibt für den 3 D-Zustand eine etwas längere Lebensdauer als für das sichtbare Triplett.

Zu Kurve 5.

Linie IX charakterisiert die Abklingung der Linien des
3
4 D-Zustandes als etwas länger abklingend als diejenigen
3
des 3 D-Zustandes. Die Unterschiede gehen aber kaum über die möglichen Meßfehler hinaus.

Weiterhin wurde versucht, die 1. Resonanzlinie des Zinks bei 2139 AE im abklingenden Kanalstrahl zu bekommen. Schumann-Platten gaben dieser Linie bei Zinkbogenaufnahmen mit einer Schwärzung, die allen anderen untersuchten Linien entsprach. Bei Agfa-Extrarapidplatten trat bereits die Gelatineabsorption merklich auf. Diese Linie erschien aber nie, selbst bei Schumann-Platten, im abklingehenden Kanalstrahl, obgleich sie ja als Resonanzlinie besonders stark zu erwarten ist. Es wurde daher eine Vorrichtung angebracht, bei der gleichzeitig das ruhende Leuchten im Kathodenkanal mit aufgenommen wurde. Hier erschien diese Linie, allerdings mit geringer Intensität. Es kann da-

her angenommen werden, daß diese Linie so rasch abklingt, daß ihre Abklingzeit mit der Kanalstrahlmethode nicht mehr meßbar ist. Wir müssen daher auf Grund obiger Feststellungen annehmen, daß die Lebensdauer des entsprechenden Zustandes beim Zink unter 10^{-9} sec. liegt. Die Annahme wird bestärkt durch die neuerdings veröffentlichte[4]) Messung der Abklingzeit der entsprechenden Resonanzlinie des Quecksilbers bei 1850 AE. Von Garrett wurde aus dem Absorptionskoeffizienten eine Lebensdauer für den $2\,^1P$-Zustand des Quecksilbers von 2.9×10^{-10} sec. gemessen.

Die Auswertung der Platten geschah auf folgende Weise:

Es soll als Beispiel die Berechnung der absoluten Abklingzeit der Linie VIII durchgeführt werden. Die auf Kurve VI photometrierte Linien des Zinks und gleichzeitig der Quecksilberresonanzlinie 2537 AE geben das Neigungsverhältnis als reziprokes Zeitenverhältnis. Für dieses Beispiel ergibt sich für beide das Verhältnis 11,5 : 7.4. Multipliziert man diesen Quotienten mit der mit der Abklingzeit des Quecksilbers also mit 10×10^{-8} sec. und berücksichtigt, daß sich die Teilchenmassen wie 1 : 3, ihre Geschwindigkeiten danach wie $1 : \sqrt{3}$ verhalten, so bekommt man die Zinkabklingzeit der Linie VIII zu:

$$T_{Zn} = \frac{11{,}5}{7{,}4} \cdot \frac{10 \cdot 10^{-8}\ \text{sec}}{\sqrt{3}} = \frac{9{,}0}{10^{-8}\ \text{sec}}$$

Aus den gut photometrierbaren Platten mit Quecksilber bzw. Wasserstoffvergleichslinien ergaben sich die in folgender Tabelle zusammengestellten Absolutzeiten:

II) H	III) H	IV) H	VII	V III	XI
4,5	4,0	14	4,9	8,1	5,5
4,2	4,1	15	4,8	9,2	5,0
4,1	4,0	13	4,8	9,0	5,3
		16	4,9		

Die mit) H versehenen Linien sind auf Wasserstoff bezogen, die übrigen auf Quecksilber.

Für die Lebensdauern der angeregten Zinkatomzustände kann man als mittlere Absolutwerte angeben:

Wellenlängen:	Triplettübergänge:	Abklingszeiten in 10^{-8} sec
	^{3} ^{3}	
4811 AE	$2\,S - 2\,P$	4
	^{3} ^{3}o	
4722 AE	$2\,S - 2\,P$	4
	^{3} ^{3}	
3345 AE	$3\,D - 2\,P$	4,8
	^{3} ^{3}	
2800 AE	$4\,D - 2\,P$	5,2
	Singulettübergänge:	
	^{1}	
2139 AE	$2\,P - 1\,S$	< 0,1

Mögliche verschiedene Zuordnungen für die Linien VI und VIII:

		^{3}	
	3076 AE	$2\,P - 1\,S$	
VI:		^{3} ^{3}	9
	3072 AE	$3\,S - 2\,P$	
		^{1} ^{1}	
	4298 AE	$4\,S - 2\,P$	
VIII:		^{1} ^{3}	15
	4293 AE	$2\,S - 2\,P$	

II. Theoretischer Teil.

2. Zusammenstellung bisher gemessenen Lebensdauern angeregter Atomzustände unter besonderer Berücksichtigung der Einordnung in das Niveauchema der betreffenden Elemente.

Zur Bestimmung von Lebensdauern angeregter Atomzustände haben außer der Wienschen direktesten Methode eine große Zahl von Ueberlegungen geführt, die allesamt auf einer theoretisch abgeleiteten Beziehung zwischen Lebensdauer und irgend einem anderen physikalischen Effekt beruhen, der dann die Lebensdauer errechnen läßt. So haben A. Eldrige [5]). W. Hanle[6]). H. F. Olson[7]). v. Keußler[8]), aus dem Grad der Depolarisation des Resonanzfluoreszenslichtes in schwachen Magnetfeldern auf die Lebensdauer geschlossen; Fermi Rasetti[9]) und Breit-Ellett[10]) konnten zumindesten die Größenordnung der Abklingzeiten aus der Periode bei wechselnden Feldern, bei denen der Depolarisationseffekt verschwindet, angeben. Tolman[11]) leitete eine Beziehung ab zwischen der Lebensdauer und der Absorption einer Linie. Zu Messungen wurde sie benutzt von Füchtbauer, Joos, Dinkelacker[12]) und Garrett[13]). Aus dem Verhältnis der Breite der Emissions- zu den Absorptionslinien wurde von Klopfermann, Dietze[14]) und Zemansky[15]) auf die Lebensdauer geschlossen. Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Abklingzeit benutzten Ladenburg und Wolfsohn[16]) indirekt die Lebensdauer bestimmt. Schließlich geben König und Ellett[17]) neuerdings eine Methode an, die aus der thermischen Bewegung angeregter Atome auf die Lebensdauer schließen läßt. K. Larche[18]) versucht auf Grund der Anregungsfunktionskurven der betreffenden Linie gewisse Aussagen über die Lebensdauer zu machen. Er folgert aus Vergleichen dieser Kurven eine „Faustregel":

„Je größer die Lebensdauer einer Linie, desto größer ist die Breite des Anregungsfunktionsmaximums." Die hier ermittelte Gesetzmäßigkeit muß erst weiter geprüft werden.

Gleichzeitig auf die Wiensche und andere Methoden gemessenen Linien sind sehr selten. Das liegt vor allem daran, daß die verschiedenen Methoden nicht für dieselben Zeitintervalle gut brauchbar sind. So kann man mit Hilfe der

Kanalstrahlmethode nur Zeiten von höchstens 1×10^{-9} sec. bis 1×10^{-6} sec. messen. Hieran anschließend dürften die Depolarisationsmessungen bis 10^{-5} sec. brauchbar sein. Die von Meißner und Graffunder[26]) gegebene optische Methode ist nur für noch längere Zeiten brauchbar. Er bestimmte angeregte Argonzustände bis zu 3×10^{-3} sec.

Die wichtigsten Linien, deren Abklingzeit außer auf die Kanalstrahlmethode noch mit anderen Methoden untersucht wurden, sind folgende:

	Kanalstrahlmessung			indirekte Methode:	
Hg	2527 AE	Wien	9,8	Garret u. a.	10
	4358 AE	Wien	1,8	Richter [27] [28]	4,6
				Randall	5,75
Na	5889 AE	Kerschbaum	3,7	Ellett u. W.	1,35

Die wenigen Messungen für dieselbe Linie zeigen, daß die Kanalstrahlmessungen abgesehen von der Quecksilberresonanzlinie, für die merkwürdigerweise alle Methoden übereinstimmen, wesentlich andere Werte ergeben als die indirekten Messungen. Wenn also der Versuch gemacht werden soll, die Lebensdauern miteinander zu vergleichen, oder eine Gesetzmäßigkeit aufzustellen, so kann man im allgemeinen nur Zeiten vergleichen, die auf die gleichen Methoden gewonnen wurden. Es sollen zunächst nur die verschiedenen Lebensdauern von Linien desselben Elementes gebracht werden. Das weitaus größte Material unter diesem Gesichtspunkt wird uns durch die Arbeiten nach der Wienschen Methode gegeben. Auf diese Methode wurden mehrere Linien gleichzeitig vom Wasserstoff, Strontium, Barium, Helium, Quecksilber und Zink gemessen.

In folgender Tabelle sind die absoluten Zeiten in ihrer Verschiedenheit beim gleichen Element mit Angabe des betreffenden Uebergangs zusammengestellt. Die in der Tabelle dazu angegebenen Wellenlängen lassen auf den ersten Blick erkennen, daß die in der klassischen Theorie bestehende Wellenlängeabhängigkeit der Lebensdauer nicht zutrifft, zumindesten nicht in dieser allgemeinen Form.

Tabellarische Zusammenstellung bisher gemessener Lebensdauern angeregter Atomzustände, für die mindestens zwei verschiedene Zeiten für dasselbe Atom bekannt sind:

Arbeiten:	Element:	Wellenlängen:	Übergang:	Zeit:
Kerschbaum	Strontium (Funke)	4078 AE	$2\,P_{2} - 1\,S_{0}$	1,25
		4216 AE	$2\,P_{2} - 1\,S_{0}$	1,25
		4305 AE	$2\,S_{2} - 2\,P_{1}$	3,6
	Barium (Funke)	4554 AE	$2\,P_{2} - 1\,S_{0}$	1,2
		4934 AE	$2\,P_{2} - 1\,S_{0}$	2,7
Randall	Quecksilber	5461 AE	$3\,S_{1} - 2\,P_{2}$	23,7
Richter				19
Randall		4358 AE	$3\,S_{1} - 2\,P_{2}$	5,75
Richter				4,6
W. Wien		4358 AE	$3\,S_{1} - 2\,P_{2}$	1,82
Randall		4047 AE		5,75
Richter				4,8
W. Wien		3650 AE	$3\,D - 2\,P_{2}$	1,9
Randell				2,4
			schätzungsweise	
W. Wien		3126 AE	$3\,D - 2\,P_{2}$	1,9
Garrett u.a.		2537 AE	$2\,P - 1\,S_{0}$	9,8
W. Wien				9,8
Garrett		1850 AE	$2\,P_{1} - 1\,S_{0}$	0,029
W. Klingner	Zink	4810 AE	$2\,S_{1} - 2\,P_{2}$	4,0
		4722 AE	$2\,S_{1} - 2\,P_{1}$	4,0

Arbeiten:	Element:	Wellenlängen:	Übergang:	Zeit:
		3345 AE	$3\,^3D - 2\,^3P$	4,8
		2800 AE	$4\,^3D - 2\,^3P$	5,2
		2139 AE	$2\,^1P - 1\,^1S$	< 0,1
		4293 AE	$2\,^1S - 2\,^3P$	15
		4298 AE	$4\,^1S - 2\,^1P$	
		3076 AE	$2\,^3P - 1\,^1S$	
		3072 AE	$3\,^3S - 2\,^3P$	9
	Soleillet	3076 AE		1000

Allgemeine Betrachtungen über die Gesetzmäßigkeiten der bisher gemessenen Lebensdauern angeregter Atomzustände innerhalb desselben Elementes.

Vorbemerkung:

Die Zeiten, die mit der Methode des abklingenden Kanalstrahls gemessen wurden, werden als Lebensdauern des Ausgangszustandes gedeutet. Wenn diese Auffassung richtig ist, geben die gemessenen Zahlen für jeden Ausgangszustand eine bestimmte mittlere Lebensdauer an. Das hat zwar zur Voraussetzung, daß man von bestimmten einfachen Konzentrationen der einzelnen Zustände sprechen darf, und daß der ausgehende Zustand nicht von höheren Niveaus nachgeliefert wird. Im letzteren Falle wären die gemessenen Zeiten nur unter bestimmten Voraussetzungen richtig und hingen im allgemeinen von den Lebensdauern der höheren Niveaus ab.

Vergleich der Quecksilber- und Zinkabklingmessungen:

Die beiden in ihrem Termaufbau ähnlich gebauten Elemente Quecksilber und Zink zeigen augenfällig (siehe vorstehende Tabelle und Figur 4 eine Analogie in der Größe der Lebensdauern der sich entsprechenden Zustände.

Für die Triplettzustände des Quecksilbers fand W. Wien durch Abklingmessungen an den Linien 4358 AE, 3650 AE und 3126 AE sich kaum unterscheidende Zeiten. Er gibt für diese die Abklingzeit von etwa 1.9×10^{-8} sec. an. Beim ana-

loggebauten Zink wurden in dieser Arbeit ebenfalls für die Lebensdauern der Triplettzustände sich wenig unterscheidende Zeiten gemessen. Sie bewegen sich zwischen 4 und 5 $\cdot 10^{-8}$ sec. Das etwas schnellere Abklingen für die Linien des sichtbaren Tripletts (es wurde $4{,}0 \times 10^{-8}$ sec. gemessen). im Verhältnis zu den ultravioletten Triplettlinien, mag durch die Verschiedenheit der Vergleichslinien in beiden Fällen bedingt sein. Es wurde nämlich das sichtbare Triplett auf eine Wasserstoffvergleichslinie bezogen, dagegen die ultravioletten Zinklinien wurden mit Quecksilber verglichen.

Ferner entsprechen sich die Linien 1850 AE, die erste Resonanzlinie des Quecksilbers, und 2139 AE, die erste Resonanzlinie des Zinks. Garrett hat für die Quecksilberlinie auf Grund der Absorptionsmethode, die sehr kurze Lebensdauer von $0{,}03 \times 10^{-8}$ sec. gefunden. Eine ebenfalls sehr kurze Zeit ist für die entsprechende Zinklinie anzunehmen, da sie, wie im experimentellen Teil angeführt wurde, mit der Kanalstrahlmethode als zu kurz abklingend, nicht mehr meßbar gefunden wurde. Sie muß auf alle Fälle eine kürzere Abklingzeit als $0{,}1 \times 10^{-8}$ sec. haben.

In gleicher Weise entsprechen sich die Lebensdauern des $2\,{}^3P$-Zustandes beider Elemente. Die Lebensdauern dieser beiden Zustände $2\,{}^1P$ wurden durch Abklingmessungen an der sog. zweiten Resonanzlinie des Quecksilbers bei 2537 AE und der entsprechenden Linie am Zink bei 3076 AE bestimmt. Für diesen Zustand des angeregten Quecksilberatoms fanden W. Wien die relativ lange Lebensdauer von 10×10^{-8} sec. Für die Zinkabklingungen der Linie 3076 AE wurde von Soleillet[18]) eine Zeit von 10^{-5} sec. angegeben. In dieser Arbeit ist ebenfalls auf eine relativ lange Abklingzeit geschlossen worden. Beide Linien sind sog. Interkombinationsübergänge.

Eine besondere Beachtung verdienen beim Vergeich von Quecksilber und Zink das Verhalten des $2\,{}^3S$-Zustandes bei

beiden Elementen. Beim Quecksilber wurden von Richter[20]) sowie bei Randal[21]) Verschiedenheiten der Abklingzeiten für die vom gleichen Ausgangsniveau ausgehenden Linien 3461 AE und 4358 AE gefunden. Ihre Zeiten verhalten sich bei beiden wie 4 : 1. Als Erklärung wird von ihnen eine anomale Zeemanaufspaltung des $2\,{}^3S$-Terms angegeben und gefolgert, daß für beide Linien verschiedene Ausgangsniveaus vorhanden sind. Frisch und Pringsheim[22]) wollen diese Deutung nicht zulassen. Neuere Messungen von von Kaler ergeben für: Hg 3461 AE 2.0×10^{-8} sec., Hg 4358 AE $1{,}9 \times 10^{-8}$ sec.

Der analoge $2\,{}^3S$-Term des Zinks zeigt für die von ihm ausgehenden Linien dieselbe Abklingzeiten, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird.

Zusammenfassung:

1. Es wird eine Methode angegeben, die gestattet mit Hilfe von organischen Metallverbindungen, Metallkanalstrahlen herzustellen und an Zink-Kanalstrahlen aus Zink-Methyl geprüft.

2. Die Lebensdauern verschiedener angeregter Atomzustände eines Elementes variieren in weiten Grenzen. Es scheint hierfür folgende Gesetzmäßigkeiten zu bestehen:

Bei Elementen mit zwei Valenzelektronen zeigt sich ein großer Unterschied in der Lebensdauer der Ausgangsniveaus für die beiden Resonanzlinien. Dabei hat die 1. Resonanzlinie — die kürzerwellige — die weitaus kleinere Lebensdauer. Die Lebensdauern der übrigen Zustände der Einzelsysteme, die bisher gemessen sind, liegen zwischen beiden Zeiten.

Herrn Professor Dr. Friedrich Harms möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stete Förderung sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln meinen herzlichsten Dank sagen.

Literatur.

1. W. Wien, Annalen 73, S. 491, 1924.
2. Kerschbaum, Annalen 79, S. 483, 1926.
3. Kerschbaum, Annalen 83, S. 291, 1927.
4. Garrett, Phys. Rev. 5, S. 790, 1932
5. A. Eldrige, Phys. Rev. 24, S. 234, 1924.
6. W. Hanle, Ztsch. Phys. 30, S. 93, 1924.
7. H.-F. Olson, Phys. Rev. 32, S. 443, 1928.
8. v. Keußler, Annalen 82, S. 793, 1927.
9. Fermi-Rasetti, Ztsch. Phys. 33, S. 246, 1925.
10. Breit-Ellett, Phys. Rev. 25, S. 888, 1925
11. Tolman, Phys. Rev. 23, S. 693, 1924.
12. Füchauer Joos und Dinkelacker, Annalen 71, S. 204, 1923.
13. Garrett, Phys. Rev. 40, S. 779, 1932.
14. Klopfmann u. Tietz, Ztsch. Phys. 65, S. 604, 1924.
15. Zemansky, Phys. Rev. 36, S. 219, 1930.
16. Ladenburg und Wolfsohn, Ztsch. Phys. 65, S. 207, 1930.
17. König u. Ellett, Phys. Rev. 39, S. 576, 932.
18. P. Soleillet, C. R. 187, S. 723, 1928.
19. K. Larche Ztsch. Phys. 67, S. 440, 1931.
20. Richter, Annalen 7, S. 293, 1930.
21. Randball, Phys. Rev. 33, S. 1161, 1930.
22. Frisch und Pringskeim, Ztsch. Phys. 67, S. 169, 1931.

Lebenslauf.

Am 30. Dezember 1908 wurde ich, Karl Walter Klingner, in Böhlitz-Ehrenberg bei Leipzig geboren.

1915 kam ich in die Volksschule zu Böhlitz-Ehrenberg, 1919 begann ich die Mittelschule auf der „Oberrealschule im Norden" zu Leipzig. Durch die Versetzung meines Vaters als Schulleiter an die Volksschule zu Thoßfell im Vogtland, machte sich für mich der Uebergang auf die Oberrealschule in Plauen i. V. notwendig. Ostern 1928 bestand ich in Plauen die Reifeprüfung.

Meine Studienzeit begann 1928 in Würzburg und wurde im Wintersemester 29/30 durch ein Leipziger Semester unterbrochen und danach wieder in Würzburg fortgesetzt.

Während meines Studiums beschäftigte ich mich im wesentlichen mit experimenteller Physik und den Nachbargebieten: Theoretischer Physik, Mathematik und Astronomie.

Meinen Lehrern Herrn Prof. Dr. Friedr. Harms, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Gg. Rost, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. von Weber, Herrn Prof. Dr. H. Ott, möchte ich an dieser Stelle besonders für das in mir geweckte Interesse an diesem Teilgebiet der Naturwissenschaften danken.

Mit vorliegender Arbeit war ich vom Herbst 1930 bis zum Wintersemester 1932/33 beschäftigt.